# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-269659

(43) Date of publication of application: 05.10.1999

(51)Int.CI.

C23C 22/00 BO5D 3/10 BO5D 7/14

C23C 28/00

(21)Application number: 10-094091

(71)Applicant: NKK CORP

(22)Date of filing:

23.03.1998

(72)Inventor: YOSHIMI NAOTO

SUGIMOTO YOSHIHARU SAGIYAMA MASARU

### (54) SURFACE-TREATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CHROMIUM-ELUTION RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface-treated steel sheet in which the elution of chromium into the environment is suppressed and furthermore excellent in corrosion resistance.

SOLUTION: On the surface of a galvanized steel sheet or an aluminum series plated steel sheet, a chromate film whose coating weight expressed in terms of metal chromium is regulated to 1 to 500 mg/m2 is formed, and on the upper layer, a high polymer chelating agent film consisting essentially of a high polymer chelating agent having a chelate forming group in an organic high polymer matrix is formed. By sealing by the high polymer chelating agent, the free chelate forming group in the film captures metallic ions formed by corrosion to form a stable metallic complex structure, by which the promotion of the corrosion can be suppressed, and furthermore, the chelate forming group captures soluble sexivalent chromium, so that the elution of chromium at the time of alkali degreasing can remarkably be suppressed to obtain its excellent corrosion-resistance and chromium elution resistance.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

#### (19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出願公開番号

# 特開平11-269659

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FΙ	
C23C 22/0		C 2 3 C 22/00	Z
B05D 3/1	0	B 0 5 D 3/10	. <b>H</b>
7/1	4	7/14	Α
C23C 28/0	0	C 2 3 C 28/00	<b>C</b> .
		審查請求 未請求 商	<b>対球項の数7 FD (全23頁)</b>
(21)出願番号	特顏平10-94091	(71)出願人 000004123 日本網管校	
(22)出顧日	平成10年(1998) 3月23日		出区丸の内一丁目1番2号
		(72)発明者 吉見 直人	
		東京都千代本網管株式	出区丸の内丁目1番2号 日 に会社内
		(72)発明者 杉本 芳春	ž.
		東京都千代	出区丸の内一丁目1番2号 日
	-	本鋼管株式	会社内
		(72)発明者 鷺山 勝	
		東京都千代	出区丸の内一丁目1番2号 日
•		本鋼管株式	会社内
		(74)代理人 弁理士 含	<b>法米地 正敏</b>

#### (54) 【発明の名称】 耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板

#### (57)【要約】

【課題】 環境中へのクロム溶出が抑制され、且つ耐食性にも優れた表面処理鋼板を提供する。

【解決手段】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に特定の付着量のクロメート皮膜を形成し、その上層に、有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤を主成分とする高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とし、高分子キレート化剤によるシーリングにより、腐食によって生成した金属イオンを皮膜中のフリーのキレート形成基が捕捉し、安定な金属錯体構造を形成することによって腐食の促進が抑制されるとともに、可溶性の6価クロムをキレート形成基が捕捉することにより、アルカリ脱脂時のクロム溶出が著しく抑制され、優れた耐食性と耐クロム溶出性が得られる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~500mg/m²のクロメート皮膜を形成し、その上層に、有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤を主成分とする高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

1

【請求項2】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~5 10 00mg/m²のクロメート皮膜を形成し、その上層に、下記(A)を主成分とし、さらに下記(B)の成分を含む高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有

(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤

(B) 高分子キレート化剤100重量部に対して、シリカ、ポリリン酸塩、リン酸塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から選ばれる1種または2種以上 20の防錆添加剤を1~100重量部

【請求項3】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~500mg/m³のクロメート皮膜を形成し、その上層に、下記(A)を主成分とし、さらに下記(C)の成分を含む高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤

(C) 高分子キレート化剤100重量部に対して、ボリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属硫化物、金属石けん、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ボリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩の中から選ばれる1種または2種以上の固形潤滑剤を1~80重量部

【請求項4】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~500mg/m²のクロメート皮膜を形成し、その上層に、下記(A)を主成分とし、さらに下記(B)及び(C)の成分を含む高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有 する高分子キレート化剤

(B) 高分子キレート化剤100重量部に対して、シリカ、ポリリン酸塩、リン酸塩、モリブデン酸塩、リン モリブデン酸塩、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から選ばれる1種または2種以上の防錆添加剤を1~100重量部 (C) 高分子キレート化剤100重量部に対して、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属硫化物、金属石けん、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩の中から選ばれる1種または2種以上の固形潤滑剤を1~80重量部

【請求項5】 有機高分子マトリックスに付与されたキレート形成基が、アミノ酸基、カルボキシル基、ジチオカルバミン酸基、ポリアミノ基、チオール基、ザンセート基、ホスホメチルアミノ基、チオウレイド基、ジチオ酸基、リン酸基、βージケトン基、ヒドロキサムオキシム基の中から選ばれる1種または2種以上のキレート形成基であることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項6】 高分子キレート化剤の有機高分子マトリックスが、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアミノ化合物、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、スチレンージビニルベンゼン樹脂、アクリル樹脂、デンブンの中から選ばれる1種または2種以上からなることを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項7】 高分子キレート化剤の有機高分子マトリックスの数平均分子量が300以上であり、且つ高分子キレート化剤皮膜の膜厚が0.01~5μmであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載の耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、家電、建材用途に最適な表面処理鋼板であり、製品を取扱う作業者やユーザーへの影響、脱脂処理液中へのクロム溶出、さらには使用環境下での製品からのクロムの溶出などの環境問題に適応するために、クロメート皮膜からの有害な6価クロムの溶出を抑制した環境適応型表面処理鋼板である。

#### [0002]

【従来の技術】家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、耐食性(耐白錆性、耐赤錆性)を向上させる目的で、クロム酸、重クロム酸またはその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられている。このクロメート処理は耐食性に優れ、且つ比較的簡単に行うことができる経済的な処理方法である。クロメート皮膜の防食構構は、3価クロムの水和酸化物によるバリヤー効果と650価クロムによる自己修復作用によるものと考えられてい

る。

【0003】クロメート処理方法には、反応型、電解型及び塗布型がある。このうち、塗布型クロメート処理の場合には、処理液中の6価クロムと3価クロムの比率をコントロールしたり、シリカを添加するなどの方法により優れた耐食性が得られることから、最近、この処理による鋼板の使用量も急速に伸びている。また、反応型クロメート処理や電解型クロメート処理の場合には、クロメート皮膜の耐食性を補う目的で、クロメート処理の直後に6価クロムを含む処理液でシーリング処理を行う場 10合がある。

【0004】しかし、6価クロムは公害規制物質であるため、クロメート皮膜から6価クロムが溶出するのを抑制する必要がある。例えば、塗布型クロメート処理鋼板のプレス加工時に付着した防錆油、プレス油を、アルカリ脱脂する場合に、アルカリ脱脂液中への6価クロム溶出を抑制する必要がある。また、反応型クロメート処理鋼板や電解型クロメート処理鋼板の表面に耐食性向上の目的で施されるクロムシーリング処理についても、同様の問題がある。

【0005】このようなことから、特に最近では皮膜から6価クロムが溶出しないクロメート処理の必要性が高まりつつある。このため塗布型クロメート処理皮膜に関して、アルカリ脱脂時のクロム溶出を抑制し、且つ耐食性を向上させるための種々の検討が行われている。その一つとして、クロメート処理液中の3価クロム/6価クロムの還元率を高める方法が知られているが、処理液中の還元率を高めることは耐食性の低下につながるため還元率上昇には限界があり、この方法ではクロム溶出を完全に抑制することは困難である。また、この方法の以外にも、以下のような方法が開示されている。

【0006】(1) クロメート処理後の乾燥温度を板温で 150~250℃とし、この乾燥後、クロメート皮膜の 上層に有機樹脂を塗布し、再び150~250℃で乾燥 する方法(特開平4-28878号)

- (2) クロメート皮膜の上層に形成する水系樹脂皮膜中に 還元剤を添加することにより、クロムイオン溶出を抑制 する方法(特開平7-180069号)
- (3) クロメート皮膜の上層に形成するエポキシエステル 樹脂皮膜中にポリエチレンオキシオールを添加すること により、クロムイオン溶出を抑制する方法(特開平7 – 243055号)

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記(1)の方法で得られる表面処理鋼板は、上層の有機樹脂皮膜中を若干の6価クロムイオンが透過するため、クロム溶出の抑制には限界がある。また、上記(2)の方法で得られる表面処理鋼板は、クロメート皮膜中の6価クロムを3価クロムに還元することを狙いとしたものであるが、この表面処理鋼板の場合もクロム溶出の抑制には限界があ

り、また、耐食性が低下してしまう問題もある。さら に、上記(3)の方法で得られる表面処理鋼板は、6価ク ロムをポリエチレンオキシオールによって錯形成するこ とを期待したものであるが、上記(2)の表面処理鋼板と 同様に耐食性が低下してしまう問題がある。

【0008】したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、環境中へのクロム溶出が抑制され、且つ耐食性にも優れた表面処理鋼板を提供することにある。

#### 10 [0009]

20

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に所定の付着量でクロメート皮膜を形成し、さらにその上層に環境に適応したクロムフリーの特定のシーリング処理皮膜、具体的には有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤を主成分とする高分子キレート化剤皮膜を形成することにより、優れた耐クロム溶出性と耐食性が得られることを見い出した。

【0010】本発明はこのような知見に基づきなされたもので、その特徴は以下の通りである。

[1] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~500mg/m²のクロメート皮膜を形成し、その上層に、有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤を主成分とする高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0011】[2] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~500mg/m²のクロメート皮膜を形成し、その上層に、下記(A)を主成分とし、さらに下記(B)の成分を含む高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤

(B) 高分子キレート化剤100重量部に対して、シリカ、ポリリン酸塩、リン酸塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から選ばれる1種または2種以上の防錆添加剤を1~100重量部

【0012】[3] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~500mg/m²のクロメート皮膜を形成し、その上層に、下記(A)を主成分とし、さらに下記(C)の成分を含む高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有

- ・(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤
- io (C) 髙分子キレート化剤100重量部に対して、ボ

リオレフィンワック、ス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属硫化物、金属石けん、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ボリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩の中から選ばれる1種または2種以上の固形潤滑剤を1~80重量部

【0013】[4] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、金属クロム換算の付着量が1~500mg/m³のクロメート皮膜を形成し、その上層に、下記(A)を主成分とし、さらに下記(B)及び(C)の成分を含む高分子キレート化剤皮膜を形成したことを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

(A) 有機高分子マトリックスにキレート形成基を有する高分子キレート化剤

(B) 高分子キレート化剤100重量部に対して、シリカ、ボリリン酸塩、リン酸塩、モリブデン酸塩、リン モリブデン酸塩、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から選ばれる1種または2種以上の防錆添加剤を1~100重量部

(C) 高分子キレート化剤100重量部に対して、ボリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属硫化物、金属石けん、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ボリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩の中から選ばれる1種または2種以上の固形潤滑剤を1~80重量部

【0014】[5] 上記[1]~[4]のいずれかの表面処理鋼板において、有機高分子マトリックスに付与されたキレート形成基が、アミノ酸基、カルボキシル基、ジチオカルバミン酸基、ポリアミノ基、チオール基、ザンセート基、ホスホメチルアミノ基、チオウレイド基、ジチオ酸基、リン酸基、βージケトン基、ヒドロキサムオキシム基の中から選ばれる1種または2種以上のキレート形成基であることを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0015】[6] 上記[1]~[5]のいずれかの表面処理鋼板において、高分子キレート化剤の有機高分子マトリックスが、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアミノ化 40合物、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、スチレンージビニルベンゼン樹脂、アクリル樹脂、デンブンの中から選ばれる1種または2種以上からなることを特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0016】[7] 上記[1]~[6]のいずれかの表面処理鋼 金めっき鋼板等を用いることができる。また、鋼板面に板において、高分子キレート化剤の有機高分子マトリッ 予めN i 等の薄目付めっきを施し、その上に上記のようクスの数平均分子量が300以上であり、且つ高分子キ な各種アルミニウム系めっきを施したものでもよい。めレート化剤皮膜の膜厚が $0.01\sim5~\mu$ mであることを っき方法としては、電解法(水溶液中での電解または非特徴とする耐クロム溶出性及び耐食性に優れた表面処理 50 水溶媒中での電解)、溶融法および気相法のうち、実施

鋼板。

【0017】本発明の表面処理鋼板は、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に塗布型、電解型または反応型等によるクロメート処理によりクロメート皮膜を形成し、その上層に高分子キレート化剤を含む皮膜を形成するものであり、このような高分子キレート化剤によるシーリングにより、その高分子マトリックスが有機樹脂と同様に皮膜を形成して腐食を抑制する効果だけでなく、塗装後等の腐食環境中において、腐食によって生成した金属イオンを皮膜中のフリーのキレート形成基がトラップし、安定な金属錯体構造を形成することによって腐食の促進を抑制する効果を発揮する。さらに、可溶性の6価クロムをキレート形成基がトラップすることにより、アルカリ脱脂時のクロム溶出を著しく抑制される。したがって、これら複数の効果により高レベルの耐食性と耐クロム溶出性が達成される。

【0018】また、本発明の表面処理鋼板は塗装用途、 未塗装用途のいずれにも適用でき、未塗装用途で用いる 場合には、高分子キレート化剤皮膜中に防錆添加剤や固 形潤滑剤などを適宜添加し、表面処理鋼板により優れた 耐食性、潤滑性を付与することができる。

[0019]

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細とその限定理 由を説明する。本発明の表面処理鋼板の下地鋼板となる 亜鉛系めっき鋼板としては、冷延鋼板または熱延鋼板等 の素材鋼板をベースとして、これに亜鉛系めっき処理を 施したものであれば、特別な制限はない。例えば、亜鉛 めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合 金めっき鋼板(電気めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき 鋼板)、Zn-Cr合金めっき鋼板、Zn-Mn合金め っき鋼板、Zn-Co合金めっき鋼板、Zn-Co-C r 合金めっき鋼板、Zn-Cr-Ni合金めっき鋼板、 Zn-Cr-Fe合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっ き鋼板 (例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn -55%A1合金めっき鋼板)、さらにはこれらのめっ き鋼板のめっき皮膜中に金属酸化物、ポリマーなどを分 散した亜鉛系複合めっき鋼板(例えば、Zn-SiO. 分散めっき鋼板) 等を用いることができる。また、上記 のようなめっきのうち、同種または異種のものを2層以 上めっきした複層めっき鋼板を用いることもできる。

【0020】また、本発明の表面処理鋼板の下地鋼板となるアルミニウム系めっき鋼板についても、冷延鋼板また熱延鋼板等の素材鋼板をベースとして、これにアルミニウム系めっき処理を施したものであれば、特別な制限はなく、例えばアルミニウムめっき鋼板、A1-Si合金めっき鋼板等を用いることができる。また、鋼板面に予めNi等の薄目付めっきを施し、その上に上記のような各種アルミニウム系めっきを施したものでもよい。めっき方法としては、電解法(水溶液中での電解または非水溶媒中での電解)、溶融法および気相法のうち、実施

可能ないずれの方法を採用することもできる。

【0021】次に、上記めっき鋼板の表面に形成される クロメート皮膜について説明する。このクロメート皮膜 を形成するためのクロメート処理方法としては、反応 型、電解型、塗布型のうちのいずれの方法を採用しても よい。塗布型クロメート処理は、部分的に還元されたク ロム酸水溶液を主成分とし、これに必要に応じて下記O ~ 9の成分の中から選ばれる1種以上を添加した処理液 をめっき鋼板に塗布し、水洗することなく乾燥させる。 【0022】 ② 水溶性または水分散性のアクリル樹 脂、ポリエステル樹脂等の有機樹脂

- ② シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化亜 鉛等の酸化物のコロイド類および/または粉末
- ③ モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸等の酸 および/またはその塩類
- 4 リン酸、ポリリン酸等のリン酸類
- 5 ジルコニウムフッ化物、ケイフッ化物、チタンフッ 化物、リン酸フッ化物等のフッ化物
- ⑤ 亜鉛イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、鉄 イオン等の金属イオン
- の リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫等の導電性微 粉末
- 🛭 フッ化水素
- 9 シランカップリング剤

通常、塗布型クロメート処理では、ロールコーター法に より処理液を塗布するが、浸漬法やスプレー法により塗 布した後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量 を調整することも可能である。

【0023】また、電解クロメート処理では、例えば、 部分的に還元されたクロム酸水溶液と硫酸を主成分と し、これに必要に応じて、

- OD 金属イオン(例えば、Zn、Ni、Co、Fe、M g、Mn、Al、Ca等のイオン)
- ② 酸化物のコロイド類および/または微粉末(シリ カ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸 化亜鉛、酸化錫、酸化アンチモン等)
- 3 塩素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、リン酸イ オン等のアニオン
- ④ ジルコニウムフッ化物、ケイフッ化物、チタンフッ 化物、ホウ素フッ化物、リン酸フッ化物等のフッ化物 6 ポリエチレングリコール、水系アクリル樹脂等の有 機化合物

等の中から選ばれる1種以上を添加したクロメート処理 液をpH1~5に調整し、めっき鋼板を浴温:30~7 0℃、電気量0.5~40C/dm'の条件で陰極電解 することによってクロメート皮膜が得られる。

【0024】また、反応型クロメート処理に使用するク ロメート処理液としては、例えば、無水クロム酸と硫酸 を主成分とし、全クロム中の3価クロムの含有量が50 重量%以下、好ましくは20~35重量%であって、必 50 要に応じて適量の金属イオン(例えば、Znイオン、C o イオン、Ni イオン、Feイオン等)と鉱酸(例え ば、リン酸、塩酸、フッ酸等)を添加した処理液が挙げ られる。

【0025】クロメート皮膜の付着量は金属クロム換算 で1~500mg/m'とする。付着量が1mg/m'未 満では耐食性が不十分であり、一方、付着量が500m g/m¹を超えると皮膜にクラックが形成されたり、溶 接性が低下するなどの問題が生じる。また、クロメート 皮膜のより好ましい付着量は5~100mg/m'であ る。なお、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっ き鋼板の表面にクロメート処理を施す前に、クロメート 皮膜の密着性を向上させる目的で、有機リン酸塩を主成 分とし、これに必要に応じて金属イオン(Feイオン、 Coイオン、Niイオン、Znイオン等)を添加したア ルカリ性処理液によりめっき鋼板の表面調整処理を行う ことが好ましい。

【0026】次に、上記クロメート皮膜の上層に形成さ れる高分子キレート化剤皮膜について説明する。高分子 キレート化剤皮膜は、有機髙分子マトリックスにキレー ト形成基を有する髙分子キレート化剤を主成分とし、こ れに必要に応じて各種添加剤が添加された皮膜である。 従来、金属表面を腐食抑制剤(インヒビター)を用いて 化学吸着法により防食する手法は古くから知られてお り、主に鉄の防食方法として、冷却水系、ボイラー系、 給水・給湯系等のような水と金属とが常時接触する環境 下で、水中にアミン系、リン酸系吸着剤を添加する方法 が実用化されている。

【0027】本発明は、これら水回り配管系の防食とは もちろん目的・用途が異なり、建材、家電、自動車等の 用途の鋼板の耐食性、塗装性向上を目的としている。と ころが、従来ではこのような防錆鋼板の表面処理皮膜と して、キレート形成基を有する化合物を主体とする皮膜 が実用化された例はほとんどない。これは、従来のキレ ート化剤は一般に低分子量(通常、分子量300未満) であるため、塗料用高分子樹脂のような連続皮膜を形成 することが困難であること等の理由により十分な防食機 能が得られなかったためである。

【0028】このような課題を克服するために本発明者 40 らが鋭意研究を重ねた結果、有機高分子マトリックスに キレート形成基を付与した高分子キレート化剤による皮 膜が、防錆鋼板の表面処理皮膜として優れた耐食性、塗 装性を発揮することを見い出した。したがって本発明の 特徴は、従来から知られているEDTA等の低分子量の キレート化剤を防錆用途に適用したのではなく、有機高 分子マトリックスにキレート形成基を付与した高分子キ レート化剤を皮膜成分として適用した点にある。また、 本発明の他の特徴は、髙分子キレート化剤のキレート形 成基が望ましくは特定の種類のキレート形成基の中から、 選択されること、同様に、髙分子キレート化剤の有機高

分子マトリックスが望ましくは特定の種類の有機高分子 マトリックスの中から選択されることにある。

【0029】高分子キレート化剤皮膜による防食機構は必ずしも明確でないが、(1)従来の低分子量のキレート化剤ではなく、有機高分子を主体とする高分子キレート化剤とすることにより均一な皮膜を形成できること、(2)形成した皮膜を有する鋼板を腐食環境下に曝したときに、アノード溶解によって溶出した金属イオンをキレート形成基が捕促し、電気的に中和で緻密な高分子錯体構造を生成することにより腐食の進行が抑制されること、等により高度の防食性能が得られるものと考えられる。さらに、アルカリ脱脂時にクロメート皮膜から遊離して溶出しようとする6価クロムを、高分子キレート化剤のキレート形成基が捕促し、クロム溶出を防止する結果、高度の耐クロム溶出性が得られるものと考えられる。

【0030】有機高分子マトリックスに付与されるキレート形成基としては、アミノ酸基、カルボキシル基、ジチオカルバミン酸基、ポリアミノ基、チオウレイド基、ジセート基、ホスホメチルアミノ基、チオウレイド基、ジ 20チオ酸基、リン酸基、βージケトン基、ヒドロキサムオキシム基の中から選ばれる1種または2種以上のキレート形成基であることが好ましい。また、前記アミノ酸基の中には、例えば、グリシン基、βーアラニン基、イミノジ酢酸基等が含まれる。

【0031】また、これらのキレート形成基が付与される高分子化合物の有機高分子マトリックスとしては、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアミノ化合物、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、エボキシ樹脂、フェノール樹脂、スチレンージビニルベンゼン樹脂、アクリル樹脂、デンブンの中から選ばれる1種または2種以上からなることが好ましい。また、これらの中でも特に、ポリエチレン、ポリエチレンイミン、ポリアミノ化合物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が好ましい。

【0032】有機高分子マトリックスの数平均分子量にも特別な制約はないが、好ましくは300以上、より好ましくは1000以上、さらに好ましくは10000以上とする。数平均分子量が300未満では耐食性の向上効果が小さい。なお、数平均分子量の上限は塗料化が可40能な上限の分子量となるため、特に定めない。以上のような高分子キレート化剤の例としては、排水処理中の重金属や飛灰中の重金属の捕集を狙いとして工業化されている重金属捕集剤を適用することができる。たとえば、ミヨシ油脂(株)製エボフロックL-1、エボフロックL-2、栗田工業(株)製のウエルクリンK-100、ウエルクリンK-200等を適用することができる。勿論、上記以外の合成品でも構わない。

【0033】高分子キレート化剤皮膜は、鋼板を塗装下 地用途として使用する場合には上記高分子キレート化剤 50 を単独で含む皮膜でも構わない。一方、本発明の表面処理鋼板は、その用途を発展させて未塗装用途としても使用でき、この場合にはさらに耐食性や加工性を向上させる必要があるため、必要に応じて高分子キレート化剤皮膜中に防錆添加剤や固形潤滑剤を配合することが好ましい。

【0034】高分子キレート化剤皮膜には、防食効果をさらに高める目的で、必要に応じて、シリカ、ポリリン酸塩、リン酸塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、フィチン酸、カスホン酸、ホスホン酸塩等の中から選ばれる1種または2種以上の防錆添加剤を配合することができる。

【0035】シリカとしては、コロイダルシリカ、ヒュ ームドシリカのいずれを用いてもよい。コロイダルシリ カとしては、例えば、スノーテックス 〇、スノーテッ クスN、スノーテックス 20、スノーテックス 30、 スノーテックス 40、スノーテックス C、スノーテッ クス S (以上、日産化学(株)製)等を用いるごとが できる。また、ヒュームドリシカとしては、例えば、A EROSIL R971, AEROSIL R812, A EROSIL R811, AEROSIL R974, A EROSIL R202, AEROSIL R805, A EROSIL130, AEROSIL 200, AER OSIL 300、AEROSIL 300CF(以上、 日本アエロジル(株)製)等を用いることができる。 【0036】皮膜中に添加されたシリカは、腐食環境下 で緻密で安定な金属の腐食生成物の生成に寄与し、この 腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによっ

て、腐食の促進を抑制するものと考えられる。また、シリカ以外の防錆添加剤として、公知のポリリン酸塩(例えば、ポリリン酸アルミ:テイカK-WHITE 8 0、テイカK-WHITE 8 4、テイカK-WHITE 1 0 5、テイカK-WHITE G105、テイカK-WHITE G105、テイカ (株) 製))、リン酸塩(例えば、リン酸亜鉛等)、モリブテン酸塩、リンモリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩等を用いることもできる。

【0037】防錆添加剤の配合量は、固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対して1~100重量部とする。配合量が1重量部未満では、耐食性向上効果が少ない。一方、配合量が100重量部を超えると、塗装性や加工性が低下するので好ましくない。防錆添加剤のより好ましい配合量は5~80重量部である。

【0038】さらに、高分子キレート化剤皮膜には、皮膜の加工性を向上させる目的で固形潤滑剤を配合することができる。この固形潤滑剤としては、以下のようなものが挙げられる。

(1)ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物:

例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然 パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素等

11

- (2) フッ素樹脂系化合物: 例えば、ポリフルオロエチ レン樹脂(ポリ4フッ化エチレン樹脂等)、ポリフッ化 ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等
- (3) 脂肪酸アミド系化合物: 例えば、ステアリン酸ア ミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミ ド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、 エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等 【0039】(4)金属石けん類:例えば、ステアリン 酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウ ム、パルミチン酸カルシウム等
- (5)金属硫化物:例えば、二硫化モリブデン、二硫化 タングステン
- (6) その他:例えば、グラファイト、フッ化黒鉛、窒 化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫 酸塩等

【0040】以上の固形潤滑剤の中でも、特にポリエチ レンワックス、フッ素樹脂系化合物(なかでも、ポリ4 フッ化エチレン樹脂微粒子) が好適である。ポリエチレ ンワックスとしては、ヘキスト社製のセリダスト 96 15A、セリダスト 3715、セリダスト 3620、 セリダスト 3910、三洋化成(株)製のサンワック ス 131-P、サンワックス 161-P、三井石油化 学(株)製のケミパールW-100、ケミパール W-200、ケミパール ₩-500、ケミパール ₩-80 0、ケミパール W-950等を用いることができる。 【0041】フッ素樹脂系化合物としては、テトラフル オロエチレン微粒子が好適であり、ダイキン工業(株) 製のルブロン L-2、ルブロン L-5、三井・デュボ ン社製のMP1100、MP1200、旭アイシーアイ フロロボリマーズ (株) 製のフルオンディスパージョン AD1、フルオンディスパージョン AD2、フルオン L140J、フルオン L150J、フルオン L15 5 J 等を用いることができる。

【0042】また、これらの固形潤滑剤なかで、ポリオ レフィンワックスとテトラフルオロエチレンを併用して 添加することにより、特に優れた潤滑効果が期待でき る。固形潤滑剤の配合量は、固形分の割合で高分子キレ ート化剤100重量部に対して1~80重量部とする。 固形潤滑剤の配合量が1重量部未満では潤滑効果が乏し く、一方、80重量部を超えると塗装性が低下する。固 形潤滑剤の好ましい配合量は3~40重量部である。

【0043】さらに、高分子キレート化剤皮膜には他の 添加剤として、着色染料(例えば、アゾ系金属錯塩染料 等)、有機着色顔料(例えば、縮合多環系有機顔料、フ タロシアニン系有機顔料等)、無機顔料(例えば、酸化 チタン等)、キレート剤(例えば、チオール等)、導電 性顔料(例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケル等の金 属粉末、リン化鉄、アンチモンドーブ型酸化錫等)、カ 50 して水洗・乾燥し、次いで、高分子キレート化剤を主成

ップリング剤(例えば、シランカップリング剤、チタン カップリング剤等)、メラミン・シアヌル酸付加物等を 添加することができる。

【0044】高分子キレート化剤皮膜の乾燥膜厚は任意 であるが、好ましくは0.01~5μmとする。膜厚が O. 01μm未満では耐食性が不十分であり、一方、膜 厚が5μmを超えると加工性、溶接性が低下する。より 好ましい膜厚は0.1~3μmである。本発明の表面処 理鋼板は、上述した高分子キレート化剤を主成分とする 処理液(塗料組成物)をクロメート皮膜が形成された亜 鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面 に塗布し、乾燥させることにより製造される。

【0045】高分子キレート化剤を主成分とする処理液 をクロメート皮膜が形成されためっき鋼板の表面に塗布 する方法としては、塗布処理、浸漬処理、スプレー処理 等の任意の方法を採用できる。塗布処理としては、ロー ルコーター (3ロール方式、2ロール方式等)、スクイ ズコーター、ダイコーター等のいずれの方法を用いても よい。また、浸漬処理では常温~80℃の処理液中に浸 漬し、スプレー処理では常温~80℃の処理液を適当な スプレー圧条件下でスプレー処理すればよい。また、ス クイズコーター等による塗布処理、浸漬処理またはスプ レー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗 布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも 可能である。

【0046】高分子キレート化剤を主成分処理液の塗布 後、通常は水洗することなく、加熱乾燥を行う。但し、 処理液の塗布後に水洗工程を実施しても構わない。加熱 乾燥処理には、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱 **炉、赤外線炉等を用いることができる。加熱処理は、到** 達板温で50~300℃、好ましくは80℃~250℃ の範囲で行うことが望ましい。加熱温度が50℃未満で は皮膜中の水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。 また、加熱温度が300℃を超えると非経済的であるば かりでなく、皮膜に欠陥が生じて耐食性が低下するおそ れがある。

【0047】本発明は、以上述べたような高分子キレー ト化剤皮膜を両面または片面に有する鋼板を含むもので ある。したがって、本発明鋼板の形態としては、例え ば、以下のようなものがある。

- (1)片面:めっき皮膜-クロメート皮膜-高分子キレ ート化剤皮膜、片面:めっき皮膜・
- (2) 両面: めっき皮膜 クロメート皮膜 髙分子キレ ート化剤皮膜

[0048]

#### 【実施例】

[実施例1] 家電、建材、自動車部品用の表面処理鋼板 として、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき 鋼板の表面をアルカリ脱脂処理後、クロメート皮膜を施

分とする処理液(塗料組成物)等をロールコーターにより塗布し、加熱乾燥した。また、皮膜の膜厚は、塗料組成物中の固形分または塗布条件(ロールの圧下力、回転速度等)により調整した。得られた表面処理鋼板について、皮膜外観の評価と耐食性(耐白錆性)、塗料密着性(塗装性)、耐クロム溶出性及び加工性の各評価試験を行った。その結果を、使用しためっき鋼板の種類、クロメート処理の種類及びクロメート皮膜の付着量、高分子キレート化剤皮膜の組成、膜厚及び乾燥温度とともに表6~表27に示す。

13

【0049】本実施例における表面処理鋼板の製造条件を以下に示す。

#### (1) めっき鋼板

板厚0.8mm、表面粗さ(Ra)1.0μmの冷延鋼板に各種亜鉛系めっきまたはアルミニウム系めっきを施し、下地めっき鋼板として用いた。使用しためっき鋼板を表1に示す。

【0050】(2) クロメート処理

#### ① 反応型クロメート処理

無水クロム酸30g/1、リン酸10g/1、NaF 0.5g/1、K,TiF,4g/1を含む処理液を用 い、液温40℃の条件でスプレー処理した後、水洗・乾 燥した。クロメート皮膜の付着量は、処理時間及び遊離 酸度により調整した。

#### ② 電解型クロメート処理

無水クロム酸30g/1、硫酸0.2g/1、浴温40 ℃の処理液を用いて陰極電解処理を行い、水洗・乾燥した。クロメート皮膜の付着量は、電解処理の通電量を制御することにより調整した。

#### 【0051】③ 塗布型クロメート処理

無水クロム酸水溶液100g/1に還元剤(澱粉)を加え、80℃の温度に調整して2時間放置し、無水クロム酸の一部を還元して6価Crイオン/3価Crイオン=3/2の水溶液を作成した。次いで、この水溶液にシリカゾルを固形分の重量比でシリカ/全Cr=6/1になるように添加した。次いで、酸化亜鉛とリン酸とを溶解させて得られたリン酸亜鉛水溶液を、固形分の重量比でPO・イオン/全Cr=1/4、Znイオン/6価Crイオン=3/20となるように添加し、クロメート処理液を作成した。このクロメート処理液を所定濃度に希釈40し、めっき鋼板の表面にロールコーターにより塗布し、水洗することなく板温70~250℃で乾燥した。クロメート皮膜の付着量は、処理液の濃度とコーティング条件により調整した。

【0052】(3) 髙分子キレート化剤を主成分とする塗料組成物

下記する高分子キレート化剤等の水溶液を主体とし、必要に応じて、これに防錆添加剤、固形潤滑剤を添加して、塗料用分散機(サンドグラインダー)を用いて所要時間分散させ、塗料組成物を得た。

【0053】(3-1) 高分子キレート化剤

表2にNo.1~No.3として示す高分子キレート化剤を用いた。また、比較例としては、同表のNo.4に示す低分子量のキレート化剤であるEDTA(エチレンジアミンテトラ酢酸)水溶液による処理、No.5に示す従来から防錆剤として用いられているタンニン酸水溶液による処理、No.6に示す従来のクロムシーリング処理(日本パーカライジング(株)製のLN62による処理、Cr付着量:3mg/m³)をそれぞれ行った。

#### 10 (3-2) 防錆添加剤

必要に応じて、表3に示すシリカ、表4に示すポリリン 酸塩等の防錆添加剤を用いた。

#### (3-3) 固形潤滑剤

必要に応じて、表5に示す固形潤滑剤を用いた。

【0054】表面処理鋼板の品質性能の評価は以下のようにして行った。

#### (1) 皮膜外観

20

各サンブルについて、皮膜外観の均一性(外観ムラの有無)を目視で評価した。評価基準は、以下の通りである。

〇:ムラが全くない均一な外観

△: ムラが若干目立つ外観

×:ムラが目立つ外観

【0055】(2) 耐白錆性

各サンブルについて、塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を実施し、所定時間後の白錆発生面積率で評価した。なお、防錆添加剤を含まない皮膜を形成したものについては72時間後の耐白錆性で評価し、一方、防錆添加剤(シリカまたはシリカ以外の防錆添加剤)を含む皮膜を形成したものについては、72時間後の耐白錆性だけでは防錆添加剤無添加のものに対する優位差が現われないため、より厳しい試験条件である120時間後の耐白錆性でも評価した。評価基準は、以下の通りである。

◎ :白錆発生なし

〇+:白錆発生面積率5%未満

〇 :白錆発生面積率5%以上、10%未満

〇一:白錆発生面積率10%以上、25%未満

△ :白錆発生面積率25%以上、50%未満

× :白錆発生面積率50%以上

【0056】(3) 耐クロム溶出性(クロム固定率)

各サンブルについて、日本パーカライジング(株)製の 脱脂剤 "パルクリーンN364S" によって標準条件で の脱脂処理を行い、脱脂処理前後のクロメート付着量の 固定率を測定した。なお、クロム固定率= ((脱脂処理 前のクロメート付着量-脱脂処理後のクロメート付着

量)/脱脂処理前のクロメート付着量}×100(%)である。評価基準は、以下の通りである。

◎: クロム固定率100%

○: クロム固定率90%以上、100%未満

50 Δ: クロム固定率80%以上、90%未満

×: クロム固定率80%未満

【0057】(4) 塗料密着性(塗装性)

各サンブルについて、メラミン系の焼付塗料(膜厚30μm)を塗装した後、沸水中に2時間浸漬し、直ちに碁盤目(1mm間隔で10×10の碁盤目)のカットを入れて、貼着テープによる貼着・剥離を行い、塗膜の剥離面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

15

◎:剥離なし

〇:剥離面積率5%未満

△:剥離面積率5%以上、20%未満

×:剥離面積率20%以上

\*【0058】(5) 加工性

ブランク径 φ 1 2 0 mm、ダイス径 φ 5 0 mmで深絞り成形 (無塗油条件)を行い、割れが生ずるまでの成形高さで評価した。評価基準は以下の通りである。

◎: 絞り抜け

〇:成形高さ30mm以上

△:成形高さ20mm以上、30mm未満

×:成形高さ20mm未満

[0059]

10 【表1】

表 1

No.	めっき鋼板	めっき付着量 (g/m)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	溶融亜鉛めっき鋼板	. 60
3	合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe:10wt%)	60
4	Zn-Ni合金めっき鋼板 (Ni:12wt%)	20
5	Zn-Co合金めつき鋼板(Co:0.5mt%)	20
6	Zn-Cr合金めっき剱板(Cr:12wt%)	20
7	溶融Zn-Al合金めっき鋼板 (Al: 55wt%)	90
8	溶融Zn-5wt %Al-0.5wt %Mo合金めっき鋼板	90
9	電気Zn~SiO₂分散めっき鋼板	20
10	溶融アルミニウムめっき鋼板(Al-Si合金めっき中Si:6%)	60
11	電気Al-Mn合金めっき鋼板 (Mn: 80%)	40
12	電気アルミニウムめっき鋼板	40

\*

#### [0060]

表 2

#### ※ ※【表2】

No.	種類	備考
1	ジチオカルバミン酸基、チオール基を有する高分子キレート化剤	高分子キレート化剤の数平均分子量:8万~12万
2	ジチオカルパミン酸基を有する高分子キレート化剤	高分子キレート化剤の数平均分子量:15万~20万
3	ジチオカルバミン酸基を有する高分子キレート化剤	高分子キレート化剤の数平均分子量:10万.
4	EDTA (エチレンジアミンテトラ酢酸)	高分子キレート化剤の数平均分子量:292
5	タンニン酸	従来の防錆用キレート化剤
6	クロムシーリング処理 (日本パーカライジング㈱製 LN62)	

[0061]

【表3】

表 3

17

No.	種 類	商品名
1	コロイダルシリカ	日産化学工業(開製 スノーテックス 0 (固形分20%)
2	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックス S (固形分20%)
3	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックス 20L (固形分20%)
4	コロイダルシリカ .	日産化学工業㈱製 スノーデックス OL (固形分20%)
5	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックス N (固形分20%)
6	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックス C (固形分20%)
7	コロイダルシリカ	触媒化成工業㈱製 Cataloid S-20L (固形分20%)
8	コロイダルシリカ	触媒化成工業㈱製 Cataloid \$1-50 (固形分48%)
9	コロイダルシリカ	触媒化成工業㈱製 Catalold SI-350 (固形分30%)
10	`コロイダルシリカ	デュポン社製 LUDOX SM-30 (固形分30%)
11	乾式シリカ	日本アエロジル㈱製 AEROSIL 130
12	乾式シリカ	日本アエロジル㈱製 ABROSIL 200
13	乾式シリカ	日本アエロジル開製 ABROSIL 300
14	乾式シリカ	日本アエロジル㈱製 AEROSIL R972
15	乾式シリカ	日本アエロジル㈱製 ABROSIL R812
16	乾式シリカ	日本アエロジル開製 ABROSIL R805
17	乾式シリカ	日本アエロジル㈱製 ABROSIL R974
18	乾式シリカ	日本アエロジル㈱製 ABROSIL R811
19	カルシウム交換シリカ	富士シリシア化学㈱製 SHIELDEX
20	湿式シリカ	富士シリシア化学㈱製 サイロイド 244

[0062]

【表4】

【0063】 【表5】

No.	種類
1	ポリリン酸アルミニウム
2	リン酸亜鉛
3	リン酸カルシウム
4	モリブデン酸亜鉛
5	モリブデン酸カルシウム
6	リンモリプテン酸アルミニウム
7	ジアナミド亜鉛カルシウム
8	<b>亜リン酸亜鉛</b>
9	亜リン酸マグネシウム
10	亜リン酸マンガン
11	亜リン酸亜鉛ニッケル
12	亜リン酸亜鉛マグネシウム
13	フィチン酸
14	フィチン酸亜鉛
15	フィチン酸鍋
16	フィチン酸マグネシウム
17	フィチン酸ナトリウム
18	フィチン酸エチルアミン
19	ホスホン酸

30

40

表 5

No.	種 類	商品名
1	ポリエチレンワックス・	日本精蝋㈱製 LUVAX 1151
2	ポリエチレンワックス	ヘキスト社製 セリダスト 3620
3	ポリエチレンワックス	三井石油化学㈱製 ケミパール ▼-100
4	テトラフルオロエチレン樹脂	三井・デュポン㈱製 MP1100
5	テトラフルオロエチレン樹脂	ダイキン工業粥製 ルブロン 1-2
6	二硫化モリブデン	ダウ・コーニング社製 モリコート
7	Na.1とNa.4の混合 (混合比=:	1:1)

(11)

[0064]

\* \*【表6】

表 6

		クロメ	ート処理	高分子キレート化剤	初皮膜等	李		性	館		-
No.	めっき 鋼 板 *1	種類	Cr付着量	高分子キレート化剤等 *2	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μn)	外観	耐白蜡性 SST 72時間	<b>渔装性</b>	クロム固定率	区分
1	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
2	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	2	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
3	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	3	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
4	1	反応型	$30mg/m^2$	4	150	0.5	0	×	0	0	比較例
5	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	5	150	0.5	×	0	0	0	比較例
6	1	反応型	$30 mg/m^2$	6 (3045-971)	80.	₩1_	0	×	0	0	比較例
7	1	反応型	30mg/m²	_	-	_	0	×	0	0	比較例
8	1	電解型	30mg/m <sup>3</sup>	1	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
9	1	鑑布型	$30 \text{mg/m}^2$	1	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
10	1	露布型	30mg/m <sup>2</sup>				0	0	×	_	比較例

- \*1 表1に記載のめっき鋼板のMa
- \*2 表 2 に記載の成分 (高分子キレート化剤等) のNa
- %1 3mg/m²

[0065]

【表7】

表 7

Γ_		クロメ	ート処理	高分	子キレ	ート化剤	皮膜				性	餛		
No.	めっき			皮胆	類組成					白個	蜟性			
	鋼板	種類	Ct付着量	高分子キレ	シ	リカ	乾燥	膜厚	外	SST	SST	盤	クロム	区分
				ート化剤	種類	添加盘	温度		観	72	120	装	固定率	
	•1			*2	*3	*4	(℃)	(# m)		時間	時間	性		
11	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
12	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	2	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
13	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	3	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
14	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	4	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
15	1	反応型	30mg/m <sup>8</sup>	1	5	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
16	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	6	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
17	1	反応型	30mg/m²	1	7	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
18	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	8	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
19	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	9	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
20	1	反応型	30mg/m²	1	10	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
21	1	反応型	$30 \text{mg/m}^2$	1	11	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
22	1	反応型	$30 \text{mg/m}^2$	1	12	20	150	0.5	0	0	0	0	<b>©</b>	本発明例
23	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
24	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	14	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例

- \*1 表 1 に記載のめっき網板の‰
- #2 表 2 に配載の高分子キレート化剤の%

- \*3 表 3 に記載のシリカの私
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部

#### [0066]

#### \* \*【表8】

【表9】

#### 表 8

		クロメ	一卜処理	高分	子キレ	ート化剤	皮膜				性	能		
No.	めっき			皮服	莫組成					耐白	錥性			
	蜘板	稚類	Cr付着量	高分子キレ	シ	リカ	乾燥	膜厚	外	SST	SST	脸	クロム	区分
				ート化剤	種類	添加量	温度		観	72	120	装	固定率	
	*1			<b>*</b> 2	*3	*4	(℃)	(pm)		時間	時間	性		
25	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	15	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
26	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	16	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
27	1	反応型	30mg/m²	1	17	20	150	0.5	0	0	<b>©</b>	0	0	本發明例
28	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	18	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
29	1.	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	I	19	20	150	0.5	0	0	<b>©</b>	0	0	本発明例
30	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	20	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
31	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	1	150	0.5	0	0	0+	0	0	本発明例
32	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	5	150	0.5	0	0	0	0	. O	本発明例
33	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
34	1	反応型	30mg/m²	1	1	50	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
35	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	70	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
36	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	100	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
37	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	200	150	0.5	0	0	Δ	×	0	比較例

- \*1 表 1 に配載のめっき鋼板のNo. -
- \*2 表 2 に記載の高分子キレート化剤のNa
- \*3 表 3 に記載のシリカのNo.
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- 別 塗料安定性が劣る

[0067]

表 9

	b	クロメ	ート処理	高分	高分子キレート化剤皮						性	能		
	2			皮壓	類組成					耐白	銷性			
No.	き			高分子キレ	シリオ	り以外の	乾燥	膜厚	外	SST	SST	盆	クロム	区分
	鋼	種類	Cr付着量	ート化剤	防銷	添加剤	温度			72	120	装	固定率	
	板				種類	添加量			観	時間	時間	性		
	*1			*2	<b>*</b> 5	<b>\$4</b>	(2)	(rm)						
38	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
39	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	2	20.	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
40	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	3	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
41	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	4	20 -	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
42	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	5	20	150	0.5	Ö.	0	0	0	0	本発明例
43	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	6	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
44	1	反応型	30mg/m²	1	7	20	150	0.5	0	0	0	0	<b>©</b> .	本発明例
45	1	反応型	$30 \text{mg/m}^2$	1	8	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
46	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	9	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
47	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	10	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
48	1	反応型	30mg/m²	1	11	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
49	1	反応型	30mg/m²	1	12	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
50	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	13	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例

- \*1 表1に記載のめっき鋼板のMa
- \$2 表 2 に記載の高分子キレート化剤の№。

23

- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*5 表 4 に記載の防錆添加剤のNo.

[0068]

表 10

\* \*【表10】

	め	クロメ	ート処理	高分子キレート化剤皮肌							性	能		
	2			皮瓜	組成					耐白	蜟性			
No.	ð.			商分子キレ	シリオ	り以外の	乾燥	膜厚	外	SST	SST	逾	クロム	区分
1	鋼	種類	Cr付着量	ート化剤	防銷	添加剤	温度			72	120	装	固定率	
1	板			•	種類	添加量			観	時間	時間	性		
	<b>*</b> 1		•	*2	<b>*</b> 5	*4	(%)	(pn)						
51	1	反応型	$30 \text{mg/m}^2$	1	14	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
52	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	15	20	150	0.5	0	0	0	0	•	本発明例
53	1	反広型	30mg/n <sup>2</sup>	1	16	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
54	1	反応型	30mg/n <sup>2</sup>	1	17	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
55	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	18	20	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
56	1	反広型	30mg/m <sup>2</sup>	1	19	20	150	0.5	Ö	0	0	0	0	本発明例
57	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	1	150	0.5	0	0	0+	0	0	本発明例
58	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	5	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
59	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
60	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	50 .	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
61	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	70	150	0.5	Ó	0	0	0	0	本発明例
62	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	100	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
63	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	- 200	150	0.5	ि	0	Δ	×	0	比較例

- \*1 表1に記載のめっき鋼板のM.
- \*2 妻 2 に記載の高分子キレート化剤のMa
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*5 表 4 に記載の防錆添加剤のNo.
- 11 塗料安定性が劣る

[0069]

【表11】

表 11

	85	クロメ	一卜処理		髙	分子キレ	ート化	剤皮膜			
	2				. 皮	膜組成				*	
Nb	き			高分子キレ	シ	リカ	シリフ	か以外の	乾燥	膜厚	区分
	鋼	種類	Cr付着量	〜 ト化剤			防銷	添加剤	湿度		
	板	4 V '			種類	添加量	種類	添加量			
	<b>*</b> 1			<b>*</b> 2	<b>*</b> 3	*4	<b>#</b> 5	<b>*</b> 4	(℃)	(pm)	
64	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1 .	1	10	1	10	150	0.5	本発明例
6.5	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	2	10	150	0.5	本発明例
66	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	3	. 10	150	0.5	本発明例
67	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	4	10	150	0.5	本発明例
68	1	反応型	30mg/m2	1	1	10	5	10	150	0.5	本発明例
69	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	6	10	150	0.5	本発明例
70	1	反応型	30mg/m²	1	1	10	7	10	150	0.5	本発明例
71	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	8	10	150	0.5	本発明例
7 2	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	9	10	150	0.5	本発明例
73	1	反応型	30mg/m²	1.	1	10	10	10	150	0.5	本発明例
74	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	11	10	150	0.5	本発明例
75	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	12	10	150	0.5	本発明例
76	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	13	10	150	0.5	本発明例
77	1	反応型	30mg/m²	1	1_	10	14	10	150	0.5	本発明例
78	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	15	10	150	0.5	本発明例

- \*1 表 1 に記載のめっき鋼板のMa
- \*2 表 2 に記載の高分子キレート化剤のMa
- \*3 表 3 に記載のシリカのNa
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*5 表 4 に記載の防錆添加剤のNa

## [0070]

\* \* 【表12】

			性	能		
		耐白	銷性			
Nb.	外	SST	SST	塗	クロム	区分
		72	120	装	固定率	
	楗	時間	時間	性		
64	0	0	0	0	0	本発明例
6 5	0	0	0	0	0	本発明例
66	0	0	0	0	© .	本発明例
67	0	0	0	0	0	本発明例
68	0	<b>©</b>	0	0	0	本発明例
6 9	0	0	0	0	0	本発明例
70	0	0	0	0	0	本発明例
71	0	0	0	0	0	本発明例
72	0	<b>©</b>	0	0	0	本癸明例
73	0	©	0	0	0	本発明例
74	0	0	0	0	0	本発明例
75	0	<b>©</b>	©	0	0	本発明例
76	0	<b>©</b> .	0	0	0	本発明例
77	0	<b>©</b>	0	0	0	本登明例
7 B	0	<b>©</b>	0	0	0	本発明例

[0071]

表 13

	85	クロメ	一卜処理		高	分子キレ	ート化	剤皮膜			
	2				皮	膜組成					
No.	ŧ			高分子キレ	シ	リカ	シリン	り以外の	乾燥	<b></b>	区分
	剱	種類	Cr付着量	ート化剤			防錆	添加剤	温度		
	板				種類	添加量	種類	添加量	<u></u>	·	
	<b>*</b> 1			' <b>*</b> 2	*3	*4	<b>*</b> 5	*4	(℃)	(pm)	
79	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1 .	1	10	16	10	150	0.5	本発明例
80	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	17	10	150	0.5	本発明例
81	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	1	10	18	10	150	0.5	本発明例
8 2	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	19	10	150	0.5	本発明例
8 3	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	1	10	150	0.5	本発明例
8 4	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	2	10	150	0.5	本発明例
8 5	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	3	10	150	0.5	本発明例
8 6	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	4	10	150	0.5	本発明例
8 7	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	5	10	150	0.5	本発明例
88	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	6	10	150	0.5	本発明例
8 9	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	7	10	150	0.5	本発明例
90	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	8	10	150	0.5	本発明例
9 1	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	9	10	150	0.5	本発明例
9 2	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	13	10	10	10	150	0.5	本発明例

- \*1 投1に記載のめっき鋼板のNo.
- #2 表2に記載の高分子キレート化剤のMa
- \*3 表 3 に記載のシリカのNo.
- #4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*5 表4に記載の防錆添加剤のNa

[0072]

【表14】

			性	飽		
		白領	銷性	•		
No.	外	SST	SST	塗	クロム	区分
		7 2	120	装	固定率	
-	観	時間	時間	性		
7 9	0	0	0	0	0	本発明例
80	0	0	0	0	0	本発明例
81	0	0	0	0	0	本発明例
8 2	0	0	0	0	0	本発明例
83	0	0	0	0	0	本発明例
84	0	0	0	0	0	本発明例
85	0	0	0	0	0	本発明例
86	0	0	0	⊚.	0	本発明例
87	0	0	0	0	0	本発明例
88	0	0	0	0	0	本発明例
89	0	0	0	9	0	本発明例
90	0	0	0	0	0	本発明例
91	0	0	0	0	0	本発明例
92	0	0	0	0	0	本発明例

[0073]

【表15】

30

40

表 15

	め	クロメ	ート処理		高	分子キレ	ート化	剤皮膜			,
	っ				皮	膜組成					
No.	ŧ			高分子キレ	シ	リカ	シリオ	り以外の	乾燥	膜厚	区分
	鋼	種類	Cr付着盘	ート化剤			防蟒	添加剂	温度		
	板				種類	添加量	種類	添加量			
	*1			<b>*</b> 2	*3	*4	*5	*4	(℃)	(a1)	
93	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1.	13	10	11	10	150	0.5	本発明例
94	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1-3	10	1 2	. 10	150	0.5	本発明例
95	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	13	10	150	0.5	本発明例
96	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	14	10	150	0.5	本発明例
97	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	15	10	150	0.5	本発明例
98	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	16	10	150	0.5	本発明例
99	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	17	10	150	0.5	本発明例
100	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	18	10	150	0.5	本発明例
101	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	19	10	150	0.5	本発明例
102	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	13	39	1	1	150	0.5	本発明例
103	1	反応型	30 mg/m²	1	13	30	1	10	150	0.5	本発明例
104	1	反応型	30mg/m²	1	· 13	20	1	20	150	0.5	本発明例
105	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	1	30	150	0.5	本発明例
106	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	13	1	1	3 9	150	0.5	本発明例

**‡1** 沒 1 に記載のめっき鋼板の №.

29

- \*2 麦2に記載の高分子キレート化剤のMc
- **‡3 麦 3 に記載のシリカの№**
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- **\$5 表 4 に記載の防錆添加剤の№**

[0074]

【表16】

			性	能		
ŀ		白個	蟒性			
No.	外	SST	SST	盆	クロム	区分
		7 2	120	娤	固定率	
	観	時間.	時間	性		- ×
		,				
93	0	0	0	0	0	本発明例
94	0	<b>O</b> .	0	0	0	本発明例
95	0	0	0	0	0	本発明例
96	0	0	0	0	0	本発明例
97	0	0	0	0	0	本発明例
98	0	0	0	0	0	本発明例
99	0	0	0	0	0	本発明例
100	0	0	0	0	0	本発明例
101	0	0	0	0	© ·	本発明例
102	0	0	0	0	0	本発明例
103	0	0	0	0	0	本発明例
104	0	0	. 🔘	0	0	本発明例
105	0	0	0	0	0	本発明例
106	0	0	0	0	· ©	本発明例
105	0	0	0	0	0	本発明例

[0075]

【表17】

30

40

表 17

		クロメ	一卜処理	高分	子キレ	ート化剤	皮膜			性	能	i		
No.	めっき			皮尼	英組成					•	舒	加		
	鋼 板			高分子キレ	固形	潤滑剤	乾燥	膜厚	外	耐白鑽性	装	I	クロム	区分
		種 類	Cr付着量	ート化剤	種類	添加量	温度		観	SST72時間	性	性	固定率	
	*1			<b>*</b> 2	<b>*</b> 6	*4	(°C)	(4m)						
107	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	150	0.5	0	0	0	0	Ø	本発明例
108	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	2	10	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
109	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	3	10	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
110	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	4	10	150	0.5	0	0	0	0	· 0	本発明例
111	1	反広型	30mg/m <sup>2</sup>	1	5	10	150	0.5	0	0	0	0	0	本発明例
112	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	6	10	150	0.5	0	<b>©</b>	0	0	<b>©</b>	本発明例
113	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	7	10	150	0.5	.0	❷ .	0	0	0	本発明例
114	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	_		150	0.5	0	<b>©</b>	0	Δ	0	本発明例
115	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	i	150	0.5	0.	0	0	0	0	本発明例
116	1	反応型	$30 \text{mg/m}^2$	1	1	3	150	0.5	0	0	0	0	•	本発明例
117	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	1	20	150	0.5	0	<b>©</b>	0	0	0	本差明例
118	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	40	150	0.5	0	<b>⊘</b>	0	0	•	本発明例
119	1	反応型	30mg/n <sup>2</sup>	1	1	80	150	0.5.	0	0	0	0	0	本発明例
120	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	100	150	0.5	0	<b>©</b>	×	0	0	比較例

- \$1 表1に記載のめっき鋼板のNo.
- \*2 表 2 に記載の高分子キレート化剤のNa
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*6 表 5 に記載の固形潤滑剤のNa
- **剃** 塗料安定性が劣る

#### [0076]

\* \*【表18】

#### 表 18

	め	クロメ	ート処理		商	分子キレ	ート化	剤皮膜			
	2				皮	膜組成					
No.	ą.			高分子キレ	シ	リカ	固形	潤滑剤	乾燥	膜厚	区分
	鋷	種 類	Cr付着量	ート化剤					温度		
	板				種類	添加量	種類	添加量			
	*1			<b>*</b> 2	*3	*4	<b>*</b> 6	*4	(°C)	(pm)	
121	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1.	1	20	1	10	150	0.5	本発明例
122	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	1	20	2	10	150	0.5	本発明例
123	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	20	3	10	150	0.5	本発明例
124	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	20	4	10	150	0.5	本発明例
125	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	20	5	10	150	0.5	本発明例
126	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	20	6	10	150	0.5	本発明例
127	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	1	20	7	10	150	0.5	本発明例

- \*1 表1に記載のめっき鋼板のNo.
- \*2 表 2 に配載の高分子キレート化剤のNa
- \*3 表 3 に記載のシリカのNa
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*6 表 5 に記載の固形潤滑剤のNo.

[0077]

【表19】

			性	· ite			, 1
		耐白	<b>銷性</b>	pp.		I	
No.	外	SST	SST	鍌	加	クロム	区分
		72	120	装	エ	固定率	
	観	時間	時間	性	性		
121	0	0	0	0	0	0	本発明例
122	0	0	0	0	0	0	本発明例
123	0	0	0	0	0	0	本発明例
124	0	0	0	0	0	0	本発明例
125	0	0	0	0	0	Ø	本発明例
126	0	0	0	0	0	0	本発明例
127	0	0	0	0	0	0	本発明例

(18)

[0078]

\* \*【表20】

表 20

		- ·	1 An 100			- A -		> 11 - wheel and a	n.th-			-	
	め	70 %	一卜処理					ト化剤皮	膜			<u></u>	
	2					皮瓜	<b>製組</b> 5	<b>文</b> ·					
No.	き			商分子キレ	シ	リカ	シリフ	以外の	固形	獨滑剤	乾燥	膜厚	区分
	鋼	種類	Cr付着量	ート化剤			防錆	添加剤			温度		
	板	~			種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量			
	*1	·		<b>\$</b> 2	*3	*4	<b>*</b> 5	*4	<b>*</b> 6	*4	(%)	(rm)	
128	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	1	10	1	10	150	0.5	本発明例
129	1	反応塑	30 mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	2	10	1	10	150	0.5	本発明例
130	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1 .	1	10	3	10	1	10	150	0.5	本発明例
131	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	4	10	1	10	150	0.5	本発明例
132	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	5	10	1	10	150	0.5	本発明例
133	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	1	10	6	10	1	10	150	0.5	本発明例
134	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	7	10	1	10	150	0.5	本発明例
135	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	1	10	8	10	1	10	150	0.5	本発明例
136	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	11	1	10	9	10	1	10	150	0.5	本発明例
137	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	10	10	1	10	150	0.5	本発明例
138	ì	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	11	10	1	10	150	0.5	本発明例
139	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	12	10	1	10	150	0.5	本発明例
140	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	13	_10	1	· 10	150	0.5	本発明例
141	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	14	10	1	10	150	0.5	本発明例
142	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	15	10	1	10	150	0.5	本発明例

- \*1 表 1 に記載のめっき顕板のMa
- \*3 表 3 に記載のシリカの人
- \*5 表 4 に記載の防錆添加剤のNo.
- \*2 表 2 に記載の高分子キレート化剤のNa
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*6 表 5 に記載の固形潤滑剤のNa

[0079]

【表21】

			性	能			- 4
		耐白	銷性				
No.	外	SST	SST	鍂	加	クロム	区分
		72	120	装	エ	固定率	· i
	観	時間	時間	性	性		
128	Ó	0	0	0	0	0	本発明例
129	0	0	0	0	0	0	本発明例
130	0	0	0	0	0	0	本発明例
131	0	0	0	0	0	0	本発明例
132	0	0	0	0	0	0	本発明例
133	0	0	0	0	0	0	本発明例
134	0	0	0	0	0	0	本発明例
135	0	0	0	0	0	0	本発明例
136	0	0	0	0	0	0	本発明例
137	0	0	0	0	0	0	本発明例
138	0	0	0	0	0	0	本発明例
139	0	0	0	0	0	0	本発明例
140	0	0	0	0	0	0	本発明例
141	0	0	0	0	0	0	本発明例
142	0	0	0	0	0	0	本発明例

\*【0080】 【表22】

10

k

表 22

	8	クロメ	ート処理			高分子	キレー	卜化剂皮	膜				
	2					皮瓜	莫 組 反	<b>t</b>					
No.	ŧ		,	高分子キレ	シ	リカ	シリカ	り外の	固形	潤滑剤	乾燥	膜厚	区分
	錭	種類	Cr付着量	ート化剤			防錆	添加剤			温度		
	板				種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量			
	<b>*</b> 1			*2	*3	. *4	*5	*4	<b>*</b> 6	*4	(%)	(µm)	
143	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1 .	1	10	16	10	1	10	150	0.5	本発明
144	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	17	10	. 1	10	150	0.5	本発明
145	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	18	10	1	10	150	0.5	本発明
146	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	1	10	19	10	1	10	150	0.5	本発明
147	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	1	10	1	10	150	0.5	本発明
148	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	2	10	1	10	150	0.5	本発明
149	ŀ	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1 .	13	10	3	10	1	10	150	0.5	本発明
150	1	反応型	.30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	4	10	1	10	150	0.5	本発明
151	1	反応型	$30 \mathrm{mg/m^2}$	1	13	10	5	10	1	10	150	0.5	本発明
152	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	6	10	1	10	150	0.5	本発明
153	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	13 .	10	7	10	1	10	150	0.5	本発明
154	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	8	10_	1	10	150	0.5	本発明
155	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	9	10	1	10	150	0.5	本発明
156	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	. 1	13	.10	10	10	1	10 '	150	0.5	本発明

- \*1 表 1 に記載のめっき鋼板のMa
- \*3 表 3 に配載のシリカのNa
- \*5 表 4 に記載の防錆添加剤のM
- \*2 表 2 に記載の高分子キレート化剤のMa
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- \*6 表 5 に記載の固形潤滑剤のNa

[0081]

【表23】

40

			性	能			
		厨白	銷性				
No.	外	SST	SST	盎	加	クロム	区分
		72	120	装	エ	固定率	
	観	時間	時間	性	性		
143	0	0	0	0	0	0	本発明例
144	0	0	0	0	0	0	本発明例
145	0	0	0	0	0	0	本発明例
146	0	0	0	0	0	<b>②</b> .	本発明例
147	0	0	0	0	0	0	本発明例
148	0	0	0	0	0	<b>©</b>	本発明例
149	0	0	0	0	0	0	本発明例
150	0	0	0	0	0	0	本発明例
151	0	0	0	0	0	0	本発明例
152	0	0	0	0	0	0	本発明例
153	0	0	0	0	0	0	本発明例
154	0	0	0	0	0	0	本発明例
155	0	0	0	0	0	0	本発明例
156	0	0	0	0	0	0	本発明例

\*【0082】 【表24】

10

\*

#### 表 24

	め	クロメ	一卜処理			高分子	キレー	<b>卜化剤皮</b>	膜				<del></del>
	っ		_			皮质	英組月	兌					٠.
No.	き			高分子キレ	シ	リカ	シリフ	り以外の	固形	潤滑剤	乾燥	膜厚	区分
	鋼	種類	Ct付着最	ート化剤			防錆	添加剂		温度			
	板			٠,	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量			
L	*1			*2	<b>*</b> 3	*4	<b>*</b> 5	*4	*6	*4	(V)	(pm)	
157	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	11	10	1	10	150	0.5	本発明例
158	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	12	10	1	10	150	0.5	本発明例
159	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	13	10	1	10	150	0.5	本発明例
160	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	13	10	14	10	1	10	150	0.5	本発明例
161	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	13	10	15	10	1	10	150	0.5	本発明例
162	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	13	10	16	10	1	10	150	0.5	本発明例
163	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	13	10	17	10	1	10	150	0.5	本発明例
164	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1 .	13	10	18	10	1	10	150	0.5	本発明例
165	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	13	10	19	10	1	10	150	0.5	本発明例
168	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	39	1	1	1	10	150	0.5	本発明例
167	1	反応型	30ng/m <sup>2</sup>	1	13	30	1	10	1	10	150	0.5	本発明例
168	1	反応塑	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	20	1	10	150	0.5	本発明例
169	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	10	1	30	1	10	150	0.5	本発明例
170	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	1	1	39	1	10	150	0.5	本発明例

- \*1 表 1 に記載のめっき鋼板のぬ
- ≠3 表 3 に記載のシリカのNo.
- \*5 表 4 に記載の防錆番加剤のNo.
- \*2 表 2 に配載の高分子 キレート化剤のNa
- #4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- #6 表5に記載の固形潤滑剤のNo.

[0083]

【表25】

40

39

			性	能			
		耐白	銷性				
No.	外	SST	SST	獫	加	クロム	区分
		72	120	袋	エ	固定率	V
	観	時間	時間	性	性		
157	0	0	0	0	0	<b>©</b>	本発明例
158	0	0	0	0	0	(O)	本発明例
159	0	0	0	0	0	0	本発明例
160	0	0	0	0	0	0	本発明例
161	0	0	0	0	0	0	本発明例
162	0	0	0	0	0	0	本発明例
163	0	0	0	0	0	0	本発明例
164	0	0	0	0	0	0	本発明例
165	0	0	0	0	0	0	本発明例
156	0	0	0	0	0	0	本発明例
167	0	0	0	0	0	0	本発明例
168	0	0	0	0	0	0	本発明例
169	0	0	0	0	0	0	本発明例
170	0	0	0	0	0	0	本発明例

\*【0084】 【表26】

· 10

\*

教 26

	80	クロメ	一卜処理		高多	子キレー	- ト化剤	和皮膜				•	性	能			
	2				皮	膜組成						耐白婦性					
No.	き			高分子キレ	シ	リカ	固形	潤滑剤	乾燥	膜厚	外	SST	SST	淦	加	クロム	区分
	鋼	種類	Cr付着量	ート化剤					温度			72	120	装	ェ	固定率	
	板				種類	添加量	種類	添加量	1		観	時間	時間	性	性		
	*1			<b>*</b> 2	<b>*3</b>	*4	*6	*4	(°C)	(pm)				-			
171	1	反応型	$30 \text{mg/m}^2$	1	13	20	_1	10	50	0.5	0	0	0-	0	0	0	本発明例
172	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	13	20	1	10	80	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例
173	1	反応型	$30 \text{mg/m}^2$	1	13	20	1	10	120	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例
174	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	200	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例
175	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	13	20	1	10	250	0.5	0	0	0	0	0	<b>©</b>	本発明例
176	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	300	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例
177	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	350	0.5	0	0	Δ	0	0	0	比較例
178	1	反応型	30mg/m²	1	13	20	1	10	150	0.01	0	0	0-	0	0	0	本発明例
179	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	0.05	0	0	0	0	0	0	本発明例
180	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	0.10	0	0	0	0	0	0	本発明例
181	1	反応型	30mg/m²	1	13	20	1	10	150	0.3	0	0	0	0	0	0	本発明例
182	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	1 .	0	0	0	0	0	<b>©</b>	本発明例
183	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	3	0	<b>©</b>	0	0	0	0	本発明例

- \*1 表 1 に記載のめっき鋼板のNo.
- \*2 表 2 に記載の高分子キレート化剤のNo.
- \*3 表3に記載のシリカのNa
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部
- #6 表5に記載の固形潤滑剤のMa

[0085]

40 【表27】

表 27

	80	クロメ	ート処理		高分	ナチャレー	- ト化剤	的皮膜					性	能				
	၂ ၁				皮	膜組成						耐白	銷性					l
No.	き			高分子キレ	シ	リカ	固形	潤滑剤	乾燥	膜厚	外	SST	SST	盤	ħn	クロム	区分	
	剱	種類	Cr付着量	ート化剤					温度			72	120	装	I	固定率		l
	板		1		種類	添加量	種類	添加量			観	時間	時間	性	性			
	*1		l	*2	*3	#4	<b>*</b> 6	*4	(°C)	(pm)								
184	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	5	0	0	0	0	0	<b>©</b>	本発明例	¥1
185	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	10	0	0	0	0	۹	0	比較例	¥
186	2	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1_	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	
187	3	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	]
188	4	反応型	30mg/m²	1	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本差明例	]
189	5	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	]
190	6	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1 ·	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	
191	7	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1_	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	}
192	8	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	1	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	]
193	9	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	]
194	10	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	· 20	1	10	150	0.5	0	0	0	<b>©</b>	0	0	本発明例	1
195	11	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本勞明例	]
196	12	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	1	13	20	1	10	150	0.5	0	0	0	0	0	0	本発明例	]

- \*1 表1に記載のめっき鋼板のNa
- \*2 表 2 に記載の高分子キレート化剤のNa
- \*3 表 3 に記載のシリカのNo.
- \*4 固形分の割合で高分子キレート化剤100重量部に対する重量部

\*6 表 5 に記載の固形潤滑剤のNo.

【0086】 [実施例2] 高分子キレート化剤として表24に示す組成のものを用い、塗布型クロメート処理が施された亜鉛系めっき鋼板の表面に、実施例1と同様の条件で高分子キレート化剤皮膜を形成した。得られた表面処理鋼板の各特性を、実施例1と同様に評価した。そ\*

第1 溶接性が若干劣る

取2 溶接性が劣る

\*の結果を、使用しためっき鋼板の種類、クロメート処理 の種類、高分子キレート化剤皮膜の組成、膜厚、乾燥温 度とともに表25、表26に示す。

[0087]

【表28】

表 28

No.	有機高分子マトリックン	4	30 3 1 TES eA 10
No.	極 類	数平均分子量	キレート形成基
7	ポリエチレン	80000	チオール基
8	ポリアミノ化合物	120000	イミノメチレンリン酸基
9	ポリアクリル酸	150000	カルボキシル基
10	ポリアクリル酸	5000	ポリアミノ基
11	ポリアクリル酸	3000	ザンセート基
12	ポリアクリル酸	10000	ホスホアミノメチル基
13	ポリアクリル酸	10000	チオウレイド基
14	ポリアクリル酸	10000	ジチオ酸基
15	ポリアクリル酸	10000	βージケトン基
16	ポリアクリル酸	10000	ヒドロキサムオキサム基
17	ポリエチレングリコール	4000	ジチオカルバミン酸基
18	ポリエチレンイミン	5000	ホスホアミノメチル基
19	ポリアミノ化合物	10000	ホスホアミノメチル基
20	ポリ塩化ビニル	10000	ホスホアミノメチル基
21	ポリアクリル酸	10000	ホスホアミノメチル基
2 2	エポキシ樹脂	1000	ホスホアミノメチル基
23	フェノール樹脂	1000	ホスホアミノメチル基
24	スチレン-ジビニルベンゼン樹脂	50000	ホスホアミノメチル基
25	アクリル樹脂	1000	ホスホアミノメチル基
26	デンプン	5000	カルポキシル基

表 29

		クロメ	ート処理	高分子キレー	- ト化剤	別皮膜		性育	Ę		
No	めっき						金				
	倒板 板	租類	Cr付着益	高分子キレ	乾燥	膜厚	外	耐白銷性	裝	クロム	区分
				ート化剤	温度		槻	SST72時間	性	固定率	
	*1			<b>*</b> 7	(%)	(pm)				•	
197	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	7	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
198	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	8	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
199	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	9	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
200	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	10	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
201	1	反応型	30 mg/m <sup>2</sup>	11	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
202	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	12	150	0.5	0	. <b>©</b>	0	0	本発明例
203	1	反応型	30mg/m <sup>8</sup>	13	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
204	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	14	150	0.5	0	<b>©</b>	0	0	本発明例
205	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	15	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
206	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	16	150	0.5	0	0	0	0	本発明例

- \*1 表 1 に記載のめっき鋼板のNo.
- \*1、表24に記載の高分子キレート化剤のMa

[0089]

表 30

\* \*【表30】

		クロメ	ート処理	高分子キレー	- ト化差	i   D   D   D   D   D   D   D   D   D   D		性食	1		
No.	めっき				25/97		选				
	鋼板	種類	Cr付着量	高分子キレ	乾燥	膜厚	外	耐白鲭性	装	クロム	区分
				ート化剤	湿度		観	SST72時間	性	固定率	
L	*1			<b>\$</b> 7	(℃)	(pm)		·			
207	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	17	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
208	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	18	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
209	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	19	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
210	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	20	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
211	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	2 1	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
212	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	22	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
213	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	23	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
214	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	24	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
215	1	反応型	30mg/m <sup>2</sup>	25	150	0.5	0	0	0	0	本発明例
216	1	反応型	30mg/m <sup>3</sup>	26	150	0.5	0	0	0	<b>©</b> .	本発明例

- \*1 表 1 に配載のめっき鋼板のNa
- \*1 表24に記載の高分子キレート化剤のA

[0090]

【発明の効果】以上述べたように、本発明の表面処理鋼 板は耐クロム溶出性に優れ、しかも建材、家電、自動車 等の用途の表面処理鋼板として高度の耐食性を有し、且つ皮膜外観、塗料密着性等にも優れている。